

PAT-NO: JP403093628A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03093628 A

TITLE: SYNTHESIS OF SILVER-VANADIUM  
OXIDE-BASED DOUBLE OXIDE

PUBN-DATE: April 18, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMAMURA, KOJI

TAKADA, KAZUNORI

KONDO, SHIGEO

KOBAYASHI, NAOMICHI

SATO, NORIYUKI

YOSHIDA, SAKAE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

N/A

NIPPON MUKI KAGAKU KOGYO KK

N/A

APPL-NO: JP01229720

APPL-DATE: September 4, 1989

INT-CL (IPC): C01G031/00, C22B011/00 , H01M006/18

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To readily obtain silver-vanadium oxide-based double oxide having small particle diameter with good mass productivity at a low cost by mixing fine pulverized metallic silver powder and  $V_2O_5$  powder and burning under reduced pressure in a vacuum sealed vessel or in inert gas flow.

**CONSTITUTION:** Metallic silver powder of  $\leq 300$  mesh is mixed with vanadium oxide powder having  $\leq 10\mu$  primary particle diameter. Next, resultant mixed powder 1 is charged in a quartz glass tube 2 in a state of powder. Then, said powder is burnt by heating with electric furnace 4 with evacuating inside of the quartz glass tube 2 by vacuum pump 7 or with introducing inert gas flow into the quartz glass tube 2 to afford silver-vanadium oxide-based double oxide. Besides, the mixed powder 1 is preferably mixed with stirring at least one time in the burning process. Resultant silver-vanadium oxide-based double oxide is useful as electrode-activating substance in wholly solid electrochemical element such as wholly solid secondary electric cell.

**COPYRIGHT:** (C)1991,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-93628

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月18日

C 01 G 31/00  
C 22 B 11/00  
// H 01 M 6/18

7158-4G  
7619-4K  
8222-5H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 銀-酸化バナジウム系複合酸化物の合成法

⑯ 特 願 平1-229720

⑰ 出 願 平1(1989)9月4日

⑱ 発 明 者	山 村	康 治	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	高 田	和 典	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	近 藤	繁 雄	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	小 林	尚 道	東京都町田市三輪緑山1-3-2	緑山ヒルズ109
⑱ 発 明 者	佐 藤	敬 之	埼玉県北足立郡伊奈町栄5-176-22	
⑱ 発 明 者	吉 田	栄	埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田3-6-5	
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社		大阪府門真市大字門真1006番地	
⑲ 出 願 人	日本無機化学工業株式 会社		東京都板橋区舟渡3丁目14番1号	
⑳ 代 理 人	弁理士 石 原	勝		

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

銀-酸化バナジウム系複合酸化物の合成法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 300メッシュ以下の金属銀粉末と1次粒径10μ以下の酸化バナジウム粉末とからなる混合粉末を減圧密封容器内に粉末状態のままに入れ減圧下又は不活性ガス気流中で焼成することによって銀-酸化バナジウム系複合酸化物を得ることを特徴とする銀-酸化バナジウム系複合酸化物の合成法

(2) 混合粉末を焼成過程で1回以上攪拌混合することを特徴とする請求項1記載の銀-酸化バナジウム系複合酸化物の合成法

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、全固体二次電池をはじめとする全固体電気化学素子の電極活物質として用いられる銀-酸化バナジウム系複合酸化物の合成法に関する従来の技術

電解質に液体を使用している電池などの電気化学素子においては電解質の漏れ等の問題が必ず起こる。こうした問題を解決し信頼性を高めるとともに、素子の小型化、さらに薄膜化を図るためにも、液体の電解質に代えて固体の電解質を用い、素子全体を固体化する試みが各方面でなされている。

ここで用いられる固体の電解質としては、銅イオン伝導性、銀イオン伝導性、リチウムイオン伝導性などの電解質があるが、特にヨウ化銀、酸化銀と金属酸化物よりなる銀イオン伝導性固体電解質は、大気中の湿度や酸素に対しても非常に安定であり、高信頼性を有する電気化学素子を可能にするものである。

本発明者らは、特願平1-15317号において電解質に上記銀イオン伝導性固体電解質を用いると共に、電池活物質に銀-酸化バナジウム系複合酸化物  $Ag_{x-1}V_2O_6$  を用いた全固体二次電池を提案し、その中でこの銀-酸化バナジウム系複合酸化物の合成法を開示している。

この合成法は、金属銀粉末と酸化バナジウム粉末とからなる混合粉末を一旦プレス成形することにより粉末間の接合性を良くして固相反応性を高め、これを減圧密封容器に入れて減圧下又は不活性ガス中で焼成（例えば600℃で24～48時間）を行った後に200メッシュ以下に粉砕し、粒径が10～20μmの酸化バナジウム系複合酸化物を得るものである。

発明が解決しようとする課題

しかし上記合成法では、原料粉末が細かくなるとプレス金型がすぐに詰まり作業効率が非常に悪くなるという事情から、結晶粒の細かい酸化バナジウム系複合酸化物を合成することが困難であるため、粒径を例えば10μm以下に小さくしてその表面積を大きくし電解質などとの反応性を向上させるという要請に応えることが困難であるという問題がある。

本発明は上記問題点に鑑み、粒径が10μm以下の銀-酸化バナジウム系複合酸化物を得ることができる銀-酸化バナジウム系複合酸化物の合成法

合粉末を用いることにより、粒径10μm以下の細かい粉末の銀-酸化バナジウム系複合酸化物を得ることができる。

尚、混合粉末を焼成過程で1回以上攪拌、混合することにより、粉末間の接触回数を多くすることができるので、合成される銀-酸化バナジウム系複合酸化物の均一性を高めることができると共に、焼成時間を短くすることができる。

#### 実施例

##### (第1実施例)

銀-酸化バナジウム系複合酸化物 $Ag \cdot xV_2O_5$ を減圧下で合成する本発明の第1実施例を、第1図及び第2図に基いて説明する。

300メッシュ以下の金属銀粉末と1次粒径10μm以下の五酸化バナジウム粉末とをモル比で0.7:1になるように秤量し、アルミナ乳鉢で混合した。この混合粉末を粉末状態のまま石英ガラス管2に充填し、第1図に示す焼成装置を用いて10<sup>-1</sup> torr以下の減圧下、50℃/hrの昇温速度で600℃まで昇温し、ガスコック3を閉じ

を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

本発明は上記目的を達成するため、300メッシュ以下の金属銀粉末と1次粒径10μm以下の酸化バナジウム粉末とからなる混合粉末を減圧密封容器内に粉末状態のままに入れ、減圧下又は不活性ガス気流中で焼成することによって銀-酸化バナジウム系複合酸化物を得ることを特徴とする。

尚、上記構成において、混合粉末を焼成過程で1回以上攪拌、混合することができる。

#### 作 用

金属銀粉末と酸化バナジウム粉末とを反応させる際、従来は固相反応を高めるためにプレス成形が必要であるとされているが、本発明者等の行った実験の結果、焼成時間の延長などにより、混合粉末のままでも銀-酸化バナジウム系複合酸化物を合成できることを確認した。

従って細かい原料粉末を用いることが可能となるので、300メッシュ以下の金属銀粉末と1次粒径10μm以下の酸化バナジウム粉末からなる混

て封止し、600℃で72時間焼成した。焼成後50℃/hrの降温速度で100℃まで冷却した後、ガスコック5を開けて常圧に戻し、合成した銀-酸化バナジウム系複合酸化物を取出した。尚、第1図において、4は電気炉、5は熱電対、6はトラップ、7は油回転式真空ポンプである。

このようにして得た銀と酸化バナジウムよりなる複合酸化物 $Ag \cdot xV_2O_5$ を粉末X線回折で分析した結果、従来の合成法で合成したものと同様の結果が得られ、ほぼ単一層のものであることがわかった。

さらに、電極活物質としての特性を評価するため、以下の方法で全固体二次電池を構成した。

上記銀-酸化バナジウム系複合酸化物を銀イオン伝導性固体電解質 $Ag \cdot I \cdot W O_4$ と重量比で1:1の比に混合し、全固体二次電池用の電極材料をついた。この電極材料を正極用として100mg、負極用として200mgそれぞれ秤量し、4ton/cm<sup>2</sup>で10mmφに加圧成形して正極ペレットと負極ペレットを得た。

以上のようにして得られた正極 負極ペレットを固体電解質400mgを介して配し、全体を4ton/cm<sup>2</sup>で加圧圧接して固体電池素子を得た。この固体電池素子に鍍銀金銅線のリードをカーボンペーストにより接し、全体をエポキシ系の樹脂で封じて本実施例の全固体二次電池Aを得た。

また比較例として、従来の合成法で合成した銀-酸化バナジウム系複合酸化物を用いて全固体二次電池Bを得た。

これら全固体二次電池A、Bを用い、0.25V~0.5Vで20℃における200μAの定電流充放電を行った。その結果を第2図に示す。

本実施例の合成法により合成した銀-酸化バナジウム系複合酸化物を電極活物質として用いた全固体二次電池Aは、従来の合成法で合成した銀-酸化バナジウム系複合酸化物を電極活物質として用いた全固体二次電池Bと比べて、電池の放電容量が約15%大きくなった。これは、本実施例の銀-酸化バナジウム系複合酸化物が、従来の合成法で合成した物に比べて粒径が小さく、電池活物

果、従来の合成法で合成したものと同様の結果が得られ、ほぼ単一層のものであることがわかった。

さらに、電極活物質としての特性を評価するため、第1実施例と同様の方法で全固体二次電池Aを構成した。その結果、従来の合成法で合成した銀-酸化バナジウム系複合酸化物を電極活物質として用いた全固体二次電池Bと比べて、電池の放電容量が約15%大きくなった。

#### (第3実施例)

銀-酸化バナジウム系複合酸化物Ag<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>を、焼成過程で攪拌、混合を1回行い、減圧下で合成する本発明の第3実施例を、第1図に基いて説明する。

第1実施例と同様の金属銀粉末と五酸化バナジウム粉末とをモル比で0.7:1になるように秤量し、アルミナ乳鉢で混合した。この混合粉末1を粉末状態のままで石英ガラス管2に充填し、第1図に示した焼成装置を用いて10<sup>-1</sup>torr以下の減圧下、50℃/hrの昇温速度で600℃まで昇温し、ガスコック5を閉じて封止し、600℃で

質として用いた場合、電池の充放電レート特性が優れているためである。

#### (第2実施例)

次に、銀-酸化バナジウム系複合酸化物Ag<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>を不活性ガス気流中で合成する本発明の第2実施例を、第3図に基いて説明する。

第1実施例と同様の金属銀粉末と五酸化バナジウム粉末とをモル比で0.7:1になるように秤量し、アルミナ乳鉢で混合した。この混合粉末1を粉末状態のままで石英ガラス管2に充填し、第3図に示す焼成装置を用いて窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス気流中で、50℃/hrの昇温速度で600℃まで昇温し、600℃で72時間焼成した。焼成後、50℃/hrの降温速度で100℃まで冷却し、合成した銀-酸化バナジウム系複合酸化物を取出した。尚、第3図において、4は電気炉、5は熱電対、8はガスボンベ、9はガス流量制御装置である。

このようにして得た銀-酸化バナジウム系複合酸化物Ag<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>を粉末X線回折で分析した結

果、従来の合成法で合成したものと同様の結果が得られ、ほぼ単一層のものであることがわかった。さらに、電極活物質としての特性を評価するため、第1実施例と同様の方法で全固体二次電池Aを構成した。その結果、従来の合成法で合成した銀-酸化バナジウム系複合酸化物を電極活物質として用いた全固体二次電池Bと比べて、電池の放電容量が約15%大きくなった。

このようにして得た銀-酸化バナジウム系複合酸化物Ag<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>を粉末X線回折で分析した結果、従来の合成法で合成したものと同様の結果が得られ、ほぼ単一層のものであることがわかった。

さらに、電極活物質としての特性を評価するため、第1実施例と同様の方法で全固体二次電池Aを構成した。その結果、従来の合成法で合成した銀-酸化バナジウム系複合酸化物を電極活物質として用いた全固体二次電池Bと比べて、電池の放電容量が約15%大きくなった。

本発明は上記実施例に示すほか、種々の態に構成することができる。

例えば減圧密封容器として、上記実施例に示す

石英ガラス管のほか、白金あるいは金よりなる容器、又は白金あるいは金からなるコーティング層を表面に備えた容器などを用いることができる。

#### 発明の効果

以上のように本発明によれば、プレス成形に伴う煩雑な操作がなく、量産的で安価に、しかも粒径の小さい銀-酸化バナジウム系複合酸化物を得ることができる。

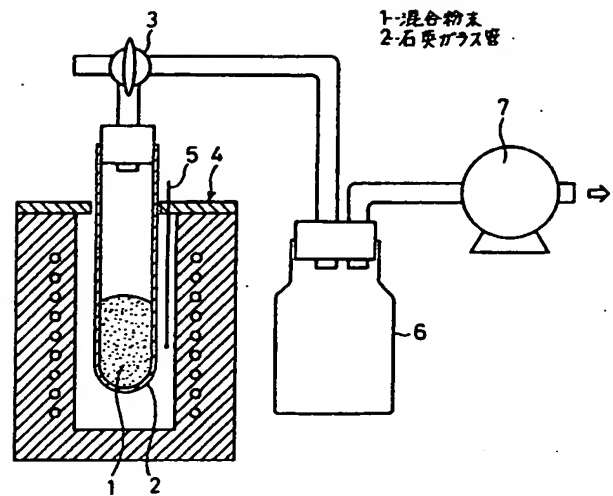
#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1、第3実施例における銀-酸化バナジウム系複合酸化物の合成法に用いた焼成装置の概略図、第2図は第1実施例における全固体二次電池の充放電特性図、第3図は本発明の第2実施例における銀-酸化バナジウム系複合酸化物の合成法に用いた焼成装置の概略図である。

1…混合粉末 2…石英ガラス管

代理人 弁理士 石原 勝

第 1 図



第 3 図

